

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-342563

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/08
C09K 11/02
C09K 11/59
C09K 11/64
C09K 11/78
H01J 11/02

(21)Application number : 2002-150472

(71)Applicant : KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

(22)Date of filing : 24.05.2002

(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI

ITO SATOSHI

FURUSAWA NAOKO

OKADA HISAHIRO

HOSHINO HIDEKI

(54) INORGANIC FLUORESCENT MATERIAL, INORGANIC FLUORESCENT MATERIAL PASTE AND METHOD FOR PRODUCING INORGANIC FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic fluorescent material having small particle size, high luminescent intensity and large specific surface area, an inorganic fluorescent material paste having excellent dispersibility, uniformly applicable to a substrate and having high luminance and a method for producing the inorganic fluorescent material.

SOLUTION: The inorganic fluorescent material has a specific surface area of $\geq 80\%$ of the specific surface area of the precursor of the inorganic fluorescent material. The invention further provides an inorganic fluorescent material paste and a method for the production of the inorganic fluorescent material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-342563

(P2003-342563A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B 4 H 0 0 1
11/02		11/02	Z 5 C 0 4 0
11/59	C P K	11/59	C P K
11/64	C P M	11/64	C P M
11/78	C P R	11/78	C P R

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-150472(P2002-150472)

(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 鈴木 隆行

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 伊藤 聡

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 古澤 直子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 小粒径で発光強度が高く、且つ、比表面積が大きい無機蛍光体、分散性が良好で塗布したときにむらが発生せず、輝度が高い無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】 無機蛍光体の比表面積が該無機蛍光体前駆体に対して80%以上であることを特徴とする無機蛍光体無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機蛍光体の比表面積が該無機蛍光体前駆体に対して 80%以上であることを特徴とする無機蛍光体。

【請求項 2】 無機蛍光体前駆体の比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の無機蛍光体。

【請求項 3】 無機蛍光体の比表面積が $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の無機蛍光体。

【請求項 4】 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体。

【請求項 5】 $140 \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体。

【請求項 6】 Ba 元素、Mg 元素、Al 元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体。

【請求項 7】 Zn 元素、Si 元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体。

【請求項 8】 Y 元素、Gd 元素、B 元素及び賦活剤を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする無機蛍光体ペースト。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体を液相法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【請求項 11】 液相法が反応晶析法であることを特徴とする請求項 10 に記載の無機蛍光体の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体を噴霧熱分解法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機蛍光体、無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、無機蛍光体を使用する製品の種類は益々多くなり、その多くはその製造過程で無機蛍光体を水や有機溶媒、又は、それらの混合物に懸濁させた無機蛍光体ペースト（無機蛍光体分散物）の形態を経由するものが多い。陰極線管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）等のディスプレイ装置や蛍光灯等における蛍光膜作製時の塗布液等がその例であり、更に最近では様々な目的でインクジェット記録用インク等の色材にも無機蛍光体を含有する技術が提案されている。

【0003】 無機蛍光体のペーストや分散物は、無機蛍光体粒子を形成した後に必要に応じて分散処理を行って製造されるが、蛍光体の分散性、粒径、発光特性は、蛍光体を含むペーストの諸特性や、それを使用して製造された最終製品の諸性能に大きな影響を与えるので特に重要である。

【0004】 ところで、従来の蛍光体は、原料粉末を混合したものを坩堝などの焼成容器に入れた後、高温で長時間加熱することにより固相反応を起こさせ、それをボールミルなどで微粉砕することにより製造されてきた。しかし、このような従来の一般的な無機蛍光体製造方法では、個々の蛍光体粒子の微視的な制御が困難で、結果として巨視的な輝度等の性能が十分に満足できるものではなかった。

【0005】 従って、従来から用いられている蛍光体材料にあつては、蛍光体の粒子サイズが不均一であり、大中小の粒子が無造作に入り混じった蛍光体粒子が用いられており、例えば、蛍光ランプや陰極線管（CRT）では平均粒子サイズが $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ までの範囲内のものであるが、プラズマディスプレイパネル（PDP）では平均粒子サイズが $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ までの範囲内のものである。このように、従来から用いられている蛍光体にあつては、粒子サイズが大きく、広い粒径分布を有するため、プラズマディスプレイ装置、エレクトロルミネッセンス装置、能動発光液晶装置等の各種の用途に用いると、無機蛍光体ペーストの分散性が悪く、塗布むらや、パネルにしたとき、発光むらが生じやすく、輝度が低い等の問題点があった。

【0006】 更に、プラズマディスプレイパネル（PDP）では、より高い解像度と輝度が要求されており、そのために、より緻密で複雑なリブ構造に適した、小粒径で発光強度が高く、且つ、比表面積の大きな蛍光体が求められている。また、粒径が小さければ蛍光体の充填密度を高めることができ、比表面積が大きければ蛍光体層の紫外線吸収量の向上や蛍光体のペースト中での沈降を抑制することができ、パネル輝度を向上させることができる。

【0007】 上記のような事情から、小粒径で、発光強度が高く、且つ、比表面積が大きい無機蛍光体や、分散性が良好で塗布したときにむらが発生せず、輝度が高い無機蛍光体ペーストの市場ニーズが高くなってきているが、いまだ、満足すべきレベルのものが得られてはいないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、小粒径で発光強度が高く、且つ、比表面積が大きい無機蛍光体、分散性が良好で塗布したときにむらが発生せず輝度が高い無機蛍光体ペースト及び無機蛍光体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0010】1. 無機蛍光体の比表面積が該無機蛍光体前駆体に対して80%以上であることを特徴とする無機蛍光体。

【0011】2. 無機蛍光体前駆体の比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする前記1に記載の無機蛍光体。

【0012】3. 無機蛍光体の比表面積が $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする前記1又は前記2に記載の無機蛍光体。

【0013】4. 平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0014】5. $140 \sim 400 \text{ nm}$ に励起波長を有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0015】6. Ba元素、Mg元素、Al元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0016】7. Zn元素、Si元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0017】8. Y元素、Gd元素、B元素及び賦活剤を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の無機蛍光体。

【0018】9. 前記1～8のいずれか1項に記載の無機蛍光体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする無機蛍光体ペースト。

【0019】10. 前記1～8のいずれか1項に記載の無機蛍光体を液相法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【0020】11. 液相法が反応晶析法であることを特徴とする前記10に記載の無機蛍光体の製造方法。

【0021】12. 前記1～8のいずれか1項に記載の無機蛍光体を噴霧熱分解法により製造することを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【0022】本発明を更に詳しく説明する。

《無機蛍光体》本発明の無機蛍光体の比表面積が該無機蛍光体前駆体に対して80%以上である無機蛍光体について説明する。

【0023】比表面積の測定は特に制限はないが、JIS R1626に記載の方法により測定することができる。ここでいう無機蛍光体前駆体とは無機蛍光体の構成元素を含有する中間生成物であり、所定の温度で焼成処理することにより蛍光体が得られる。無機蛍光体前駆体を調製する工程は、従来から公知の方法を用いて製造できるが、最終的に得られる無機蛍光体の発光強度の良好なものを製造する観点からは、製造時に機械的破碎工程を経ない、つまりビルドアップ法で合成されるものが

好ましく、特に液相法が好ましい。

【0024】無機蛍光体前駆体は、一般的に、高温で長時間加熱されることにより、結晶化が進むと同時に粒成長（結晶成長）が起こり、発光強度の高い蛍光体となるが、同時に、無機蛍光体前駆体の粒子同士が焼結することにより比表面積が著しく低下する。従って、本実施の形態のように、予め、比表面積が大きい無機蛍光体前駆体を合成し、焼成条件を最適化することにより、無機蛍光体前駆体に対して80%以上の比表面積を有しながらも、十分な発光特性を有する無機蛍光体を得ることができる。このように比表面積が大きい蛍光体を用いた蛍光体層は紫外線吸収量が向上するため、例えば、プラズマディスプレイパネル（PDP）に用いたときの輝度向上を実現することができる。

【0025】これは、波長の短い紫外線、特に 147 nm や 173 nm の紫外線は、蛍光体のごく表面層しか進入できず（ $0.1 \mu\text{m}$ 以下）、蛍光体の表面で多重反射しながら減衰して行くから、蛍光体粒子の比表面積が大きければ、紫外線が蛍光体粒子の表面から吸収される量を多くすることができるからである。

【0026】更に、無機蛍光体ペーストにしたとき、比表面積の大きな蛍光体を用いれば、蛍光体の沈降を抑制することができ、例えば、プラズマディスプレイパネル（PDP）に用いた場合、蛍光体を隔壁側面に塗布することが可能となり、蛍光体の被覆率の向上とあわせてパネル輝度向上が可能となる。また、低粘度のペースト化が可能となり、インクジェット法による塗布等、応用範囲が広がる。

【0027】本発明の無機蛍光体の比表面積は該無機蛍光体前駆体に対して80%以上100%以下であるが、更に好ましくは、90%以上100%以下である。

【0028】また、無機蛍光体の比表面積は好ましくは、 $1 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは、 $10 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0029】無機蛍光体前駆体の比表面積は好ましくは、 $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、更に好ましくは、 $10 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0030】本発明に係る平均粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の無機蛍光体について説明する。ここで、前記無機蛍光体の平均粒径としては、 $0.8 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは、 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。

【0031】上記の平均粒径は、球換算粒径であり、球換算粒径とは、粒子の体積と同体積の球を想定し、該球の粒径をもって表わした粒径である。ここで、本発明に係る無機蛍光体の粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）又は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて測定できる。

【0032】また、好ましくは粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子が質量で全粒子の50%以上を占める無機蛍光体で、最も好ましくは粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子

が質量で全粒子の70%以上を占める無機蛍光体である。

【0033】更に、平均粒径が0.1~1.0 μ mの粒子の粒径分布の変動係数が50%以下である無機蛍光体が好ましく、変動係数が30%以下である無機蛍光体が最も好ましく用いられる。ここで粒径分布の変動係数(粒子分布の広さ)とは、下式によって定義される値である。

【0034】粒径分布の変動係数(粒子分布の広さ)

[%] = (粒径の標準偏差/平均粒径) \times 100

本発明に係る140nm~400nmに励起波長を有する無機蛍光体について説明する。140nm~400nmに励起波長を有する無機蛍光体は、その応用範囲が広く、紫外線を励起源とする表示装置、蛍光ランプ等に用いることができる。好ましくは、140~180nm、又は250~370nmの紫外領域に励起波長を有することが好ましい。ここで、励起波長の測定は、励起波長及び蛍光波長を各々走査可能な、分光蛍光光度計によって容易に測定できる。

【0035】本発明に係る無機蛍光体の組成は例えば、特開昭50-6410号、同61-65226号、同64-22987号、同64-60671号、特開平1-168911号等に記載されており、特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_2S 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物に、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 等の希土類金属のイオンや Ag 、 Al 、 Mn 、 Sb 等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0036】結晶母体の好ましい例としては、例えば、 ZnS 、 Y_2O_2S 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 YO_3 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 GaS 、 SnO_2 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 等が挙げられる。

【0037】以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はない。

【0038】以下に無機蛍光体の化合物例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0039】[青色発光無機蛍光化合物]

(BL-1) $Sr_2P_2O_7 : Sn^{4+}$

(BL-2) $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$

(BL-3) $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

(BL-4) $SrGa_2S_4 : Ce^{3+}$

(BL-5) $CaGa_2S_4 : Ce^{3+}$

(BL-6) $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

(BL-7) $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$

(BL-8) $ZnS : Ag$

(BL-9) $CaWO_4$

(BL-10) $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$

(BL-11) $ZnS : Ag, Ga, Cl$

10 (BL-12) $Ca_2B_5O_9Cl : Eu^{2+}$

(BL-13) $BaMgAl_{14}O_{23} : Eu^{2+}$

(BL-14) $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}, Tb^{3+}, Sm^{2+}$

(BL-15) $BaMgAl_{14}O_{23} : Sm^{2+}$

(BL-16) $Ba_2Mg_2Al_{12}O_{22} : Eu^{2+}$

(BL-17) $Ba_2Mg_4Al_8O_{18} : Eu^{2+}$

(BL-18) $Ba_3Mg_5Al_{18}O_{35} : Eu^{2+}$

(BL-19) $(Ba, Sr, Ca)(Mg, Zn, Mn)Al_{10}O_{17} : Eu^{2+}$

20 [緑色発光無機蛍光体]

(GL-1) $(Ba, Mg)Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$

(GL-2) $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$

(GL-3) $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8 : Eu^{2+}$

(GL-4) $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu^{2+}$

(GL-5) $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-6) $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5 : Eu^{2+}$

(GL-7) $(Ba, Ca, Mg)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$

30 (GL-8) $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2 : Eu^{2+}$

(GL-9) $Zr_2SiO_4, MgAl_{11}O_{19} : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-10) $Ba_2SiO_4 : Eu^{2+}$

(GL-11) $ZnS : Cu, Al$

(GL-12) $(Zn, Cd)S : Cu, Al$

(GL-13) $ZnS : Cu, Au, Al$

(GL-14) $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$

(GL-15) $ZnS : Ag, Cu$

(GL-16) $(Zn, Cd)S : Cu$

40 (GL-17) $ZnS : Cu$

(GL-18) $Gd_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-19) $La_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-20) $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-21) $Zn_2GeO_4 : Mn^{2+}$

(GL-22) $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb^{3+}$

(GL-23) $SrGa_2S_4 : Eu^{2+}$

(GL-24) $ZnS : Cu, Co$

(GL-25) $MgO \cdot nB_2O_3 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$

(GL-26) $LaOBr : Tb^{3+}, Tm^{3+}$

50 27) $La_2O_2S : Tb^{3+}$

(GL-28) $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$

[赤色発光無機蛍光体]

(RL-1) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

(RL-2) $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

(RL-3) $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$

(RL-4) $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$

(RL-5) $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$

(RL-6) $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{3+}$

(RL-7) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

(RL-8) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$

(RL-9) $\text{CaS}:\text{Eu}^{3+}$

(RL-10) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

(RL-11) $3.5\text{MgO}, 0.5\text{MgF}_2\text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$

(RL-12) $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$

(RL-13) $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

(RL-14) $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

本発明に係るBa元素、Mg元素、Al元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0040】Ba、Mg、Al及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成としては、Ba、Mg、Al以外、特に制限はないが、結晶母体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましく用いられる。

【0041】本発明に係るZn元素、Si元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0042】Zn、Si及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成はZn、Si以外、特に制限はないが、結晶母体として、 Zn_2SiO_4 等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0043】本発明に係るY元素、Gd元素、B元素及び賦活剤を含有する無機蛍光体について説明する。

【0044】Y、Gd、B及び賦活剤を含有する無機蛍光体の組成はY、Gd、B以外、特に制限はないが、結晶母体として YGdBO_3 等に代表される金属酸化物にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Al、Mn、Sb、Sn等の金属のイオンを賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0045】次に、本発明に係る無機蛍光体ペーストについて説明する。蛍光体ペーストは、蛍光体粒子が、バインダー、溶剤、分散剤などの混合物に分散され、適度

な粘度に調整されたものである。

【0046】蛍光体粒子の分散性を向上させるために、蛍光体粒子の表面に酸化物やフッ化物を付着、あるいはコーティングすることが有効である。蛍光体粒子の表面に付着、あるいはコーティングさせる金属酸化物の例としては、酸化マグネシウム(MgO)、アルミニウム酸化物(Al_2O_3)、酸化珪素(SiO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化イットリウム(Y_2O_3)が挙げられる。この中で、 SiO_2 は負に帯電する酸化物として知られ、一方、ZnO、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 は正に帯電する酸化物として知られており、特に、これらの酸化物を付着、あるいはコーティングさせることは有効である。付着させる酸化物の粒径は、蛍光体粒子の粒径に対してかなり小さく、これらの酸化物の蛍光体粒子表面への付着量は蛍光体粒子に対して0.05~2.0質量%の範囲とするのが適当である。蛍光体粒子の表面に付着あるいはコーティングさせるフッ化物の例としては、フッ化マグネシウム(MgF_2)やフッ化アルミニウム(AlF_3)が挙げられる。

【0047】蛍光体粒子を良好に分散させるのに適したバインダーとしては、エチルセルロースあるいはポリエチレンオキサイド(エチレンオキサイドのポリマー)が挙げられ、特に、エトキシ基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)の含有率が49~54%のエチルセルロースを用いるのが好ましい。また、バインダーとして光感光性樹脂を用いることも可能である。バインダーの含有量としては0.15~1.0質量%の範囲内が好ましい。尚、塗布される蛍光体ペーストの形状を整えるため、バインダーの含有量は、ペースト粘度が高くなり過ぎない範囲内で多い方に設定するのが好ましい。

【0048】溶剤としては、水酸基(OH基)を有する有機溶剤を混合したものを用いるのが好ましく、その有機溶剤の具体例としては、ターピネオール($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)、ブチルカルビトールアセテート、ペンタンジオール(2,2,4-トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート)、ジペンテン(Dipentene、別名Limonene)、ブチルカルビトール等が挙げられる。これらの有機溶剤を混合した混合溶剤は、上記のバインダーを溶解させる溶解性に優れており、蛍光体ペーストの分散性が良好になり好ましい。

【0049】蛍光体ペースト中の蛍光体粒子の分散安定性を向上させるために、蛍光体ペーストに界面活性剤を含有させるのも好ましい。界面活性剤の添加量としては、0.05~0.3質量%が好ましく、この範囲より少ないと分散安定性の向上効果、あるいは後述する除電効果があまり期待できず、この範囲より多いと輝度に影響を及ぼすので好ましくない。

【0050】界面活性剤の具体例として、アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸、エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホ

コハク酸塩、ナフタレンスルホン酸ポリカルボン酸高分子等を挙げることができる。

【0051】カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等を挙げることができる。

【0052】ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等を挙げることができる。

【0053】蛍光体ペーストには、更に、除電物質を添加するのも好ましい。上記挙げた界面活性剤は、一般的に蛍光体ペーストの帯電を防止する除電作用も有しており、除電物質に該当するものが多い。但し、蛍光体、バインダー、溶剤の種類によって除電作用も異なるので、色々な種類の界面活性剤について試験を行って、結果の良好なものを選択するのが好ましい。除電物質としては、界面活性剤の他に、導電性の材料からなる微粒子も挙げることができる。導電性微粒子としては、カーボンブラックをはじめとするカーボン微粉末、グラファイトの微粉末、Al、Fe、Mg、Si、Cu、Sn、Agといった金属の微粉末、並びにこれらの金属酸化物からなる微粉末が挙げられる。このような導電性微粒子の添加量は、蛍光体ペーストに対して0.05～1.0質量%の範囲とするのが好ましい。

【0054】無機蛍光体ペーストの製造方法において湿式で分散処理を施す際は、その分散媒としては水、または種々有機溶媒、またはそれらの混合物を適宜使用することができ、無機蛍光体をこれら分散媒中に懸濁させてスラリーを調製し、湿式分散処理を施す。この時の分散質としての無機蛍光体の濃度は、無機蛍光体固体分散物のその後の用途により任意に調整可能であるが、5～60質量%の範囲であることが好ましく、10～50質量%の範囲であることが更に好ましい。分散処理に際しては必要に応じてアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の種々界面活性剤や、高分子分散剤等を適宜使用することが可能である。

【0055】蛍光体ペーストの製造方法としては、上述した蛍光体ペースト製造方法を適用することによって好適に製造することが可能である。

【0056】本発明の無機蛍光体ペーストは、特に制限は無く、様々な用途に適用することができる。その適用方法は、例えば、他の溶液や固体分散物等の液状の材料と混合させて液状の蛍光性材料としたり、無機蛍光体分散物またはそれを含む混合物を基材に塗布したりするなど、多様な方法で適用できる。

【0057】例えばプラズマディスプレイパネル(PDP)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、エレクトロルミネッセンス装置、能動発光型液晶装置、陰極線管(CRT)等の種々の画像表示装置の無

機蛍光層、インクジェットプリンター用インク、レーザープリンター用インク、その他オフセット印刷や転写リボン等の印刷様式に適した各種インク、電子写真用トナー、または各種塗料や筆記具等に用いる色材、更には電子記録媒体用色材、ハロゲン化銀写真材料、増感紙等、様々な用途を挙げることができる。

【0058】特に上記各種インク、各種色材に適用する場合は、主に色補正等を目的として本発明の無機蛍光体ペーストを染料や顔料等の着色剤を含む溶液や固体分散物に混合したり、着色剤を含有せずに無機蛍光体を主成分とする蛍光性材料として適用することも可能である。

【0059】本発明では特に、プラズマディスプレイパネル用蛍光体ペーストとして適用し、これを用いて背面基盤のリブ構造に蛍光層を形成すると、輝度特性を維持したまま薄い蛍光層を形成でき、特に好ましい。

【0060】プラズマディスプレイパネル(PDP)の背面基盤のリブ構造に蛍光体ペーストを塗布して蛍光層を形成する方法は、スクリーン印刷法、フォトリソグラフィ法、インクジェット法など種々の方法がある。高精細なリブ構造では隔壁のピッチも細くなり、その隔壁間に低コストで容易に精度良く均一に蛍光層を形成する塗布方法として、特にインクジェット法を適用するのが好ましい。塗布方法としてインクジェット法を適用する場合は、ノズルの目づまりや吐出不良、蛍光体粒子の沈殿を抑制し、更に精度良く均一に薄い蛍光体層を形成するために、蛍光体粒子の平均粒径は、1μm以下とするのが好ましい。蛍光体ペースト中の蛍光体の含有量としては30～60質量%の範囲にするのが好ましい。

【0061】《無機蛍光体の製造方法》本発明の無機蛍光体に適用される製造方法は、従来から公知の固相法、液相法、噴霧熱分解法、水熱合成法等、種々の製法を適用することができるが、比表面積が制御でき、更には平均粒径が小さい無機蛍光体を得るには、液相法、噴霧熱分解法を適用することが好ましい。

【0062】本発明に係る無機蛍光体の製造法は、無機蛍光体前駆体を調製する工程と、無機蛍光体前駆体を焼成して無機蛍光体を得る焼成工程と、焼成後、冷却を行う冷却工程を有することが好ましい。必要に応じて粒子の表面処理の工程を有してもよい。

【0063】(液相法) 本発明に係る液相法について説明する。液相法とは、共沈法、晶析法、ゾルゲル法などの一般的な液相中での反応方法を称して表しており、本発明では適宜選択することが可能である。

【0064】本発明に係る液相法は無機蛍光体前駆体を調製する工程に好ましく用いられる。本発明に係る液相法としては、ゾルゲル法、晶析法が好ましく、特に反応晶析法が好ましい。

【0065】ゾルゲル法とは、一般的には母体又は賦活剤又は共賦活剤に用いる元素(金属)を、例えば、Si(OC₂H₅)₄やEu³⁺(CH₃COCH₂COCH₃)₃等

の金属アルコキシドや金属錯体又はそれらの有機溶媒溶液に金属単体を加えて作るダブルアルコキシド(例えば、 $Al(OC_4H_9)_3$ の2-ブタノール溶液に金属マグネシウムを加えて作る $Mg[Al(OC_4H_9)_4]_2$ 等)、金属ハロゲン化物、有機酸の金属塩、金属単体として必要量混合し、熱的又は化学的に重縮合することによる製造方法を意味する。

【0066】晶析法とは、冷却、蒸発、pH調節、濃縮等による物理的又は化学的な環境の変化、或は化学反応によって混合系の状態に変化を生じる場合等において液相中から固相を析出させることであり、一般に晶析現象と言われているが、この様な晶析現象発生を誘引する物理的、化学的操作を施す製造方法を意味する。

【0067】ゾルゲル法を適用する際の溶媒は反応原料が溶解すれば何を用いてもよいが、環境面の観点からエタノールが好ましい。また、反応開始剤としては酸でも塩基でもよいが、加水分解速度の観点から塩基の方が好ましい。塩基の種類としては反応が開始すれば $NaOH$ 、アンモニア等一般的なものを用いることができるが、除去しやすさの観点からアンモニアが好ましい。反応開始剤の混合方法としては、先に母液に添加されていてもよく、原料と同時に添加してもよく、予め原料に加えていてもよいが、均一性を高めるために、先に母液に添加されている方法が好ましい。複数の反応原料を用いる場合は、原料の添加順序は同時でも異なってもよく、活性によって適切な順序を適宜組み立てることができ、場合によってはダブルアルコキシドを形成してもよい。

【0068】また、反応晶析法を適用する際の溶媒は反応原料が溶解すれば何を用いてもよいが、過飽和度制御のしやすさの観点から水が好ましい。複数の反応原料を用いる場合は、原料の添加順序は同時でも異なってもよく、活性によって適切な順序を適宜組み立てることができる。

【0069】液相法で前駆体を合成する場合、どの方法の場合でも反応中は温度、添加速度、攪拌速度、pHなどを制御してもよく、反応中に超音波を照射してもよい。粒径制御又は凝集防止のために界面活性剤、ポリマー、ゼラチンなどを添加してもよい。原料を添加し終わったら必要に応じて液を濃縮、及び／または熟成することも好ましい態様の1つである。

【0070】液相法で前駆体を合成した後、必要に応じて過、蒸発乾固、遠心分離等の方法で回収した後、好ましくは洗浄を行い、更に乾燥、焼成等の諸工程を施してもよく、分級してもよい。

【0071】乾燥温度は特に制限は無いが、乾燥温度は使用した溶媒が気化する温度付近以上の温度であることが好ましく、具体的には $50 \sim 300^\circ C$ の範囲であることが好ましい。焼成温度についても特に制限は無いが、一般に $600 \sim 1800^\circ C$ の範囲を好ましく使用できる。乾燥温度が高い場合は乾燥と同時に焼成が施される

ことがある。焼成は還元雰囲気下、酸化雰囲気下、または硫化物存在下、不活性ガス等のどの条件下でも良く、適宜選択することができる。焼成方法は現在知られているあらゆる方法を用いてもよいが、回転型のキルンを用いることが好ましい。更に、必要に応じて焼成の後に還元処理または酸化処理等を施しても良い。また、無機蛍光体の組成や反応条件等によっては焼成を行う必要が無い場合があり、その場合は焼成工程を省いても構わない。

10 【0072】(噴霧熱分解法)本発明に係る噴霧熱分解法について説明する。本発明に係る噴霧熱分解法とは、原料溶液をノズルや超音波によって噴霧して微小液滴とし、該微小液滴の溶媒の蒸発及び熱分解により目的の蛍光体粒子を得る方法である。

【0073】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液を作製するために用いられる原料は、これらの元素を含有する塩や有機金属化合物など、水やアルコールなどに可溶であり、しかも、必要により高温に加熱した際に酸化物あるいは硫化物に分解反応する原料ならば、いずれのものでも使用することができる。また、無機蛍光体前駆体を含有する懸濁溶液でもよい。

20 【0074】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液の濃度は溶解する範囲内ならいくつでもよいが、所望の蛍光体粒子の直径に対する超音波噴霧等により形成される液滴の直径に従って調整される。すなわち、蛍光体粒子直径に対する液滴直径の比が大きければ、溶液内の溶質濃度を低くし、その比が小さければ溶質濃度を高く調整する。また、溶媒種は、目的とする蛍光体が合成できれば何を用いてもよいが、アルコール、水などが特に好ましく用いられる。

30 【0075】無機蛍光体の構成元素を含有する溶液は、無機蛍光体の構成元素以外の物質を含有しても良く、例えば焼結防止剤を添加してもよいし、また、溶液に少量のフラックス(融剤)を添加すると熱分解反応時に比較的低温度で短時間に結晶性の高い蛍光体球状粒子が生成するので、予めフラックスを溶液中に溶解しておいてもよい。

40 【0076】液滴の形成は、様々な噴霧方法により実施可能である。例えば、加圧空気で液体を吸い上げながら噴霧して $1 \sim 50 \mu m$ の液滴を形成する方法、圧電結晶からの $2 MHz$ 程度の超音波を利用して $4 \sim 10 \mu m$ の液滴を形成する方法、穴径が $10 \sim 20 \mu m$ のオリフィスが振動子により振動し、そこへ一定の速度で供給されている液体が振動数に応じて一定量ずつ穴から放出される $5 \sim 50 \mu m$ の液滴を形成する方法、回転している円板上に液を一定速度で落下させて遠心力によってその液から $20 \sim 100 \mu m$ の液滴を形成する方法、液体表面に高い電圧を印加して $0.5 \sim 10 \mu m$ の液滴を発生する方法などが採用できる。

50 【0077】サブミクロンオーダーの粒径の揃った蛍光

体を製造するには、液滴径の比較的均一な $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の液滴を形成できる超音波を利用する噴霧方法が特に好ましい。

【0078】噴霧液滴の供給は1ヶ所からでも良く、複数ヶ所からでもよい。供給位置は必要に応じて熱分解反応炉のどこに設けてもよい。またその際の供給液は反応性の違いなどにより、元素毎に分割しても良く、粒経制御のために、全く同じ液を数ヶ所から供給してもよい。

【0079】形成した液滴は、キャリアガスにより熱分解反応炉内に導入されて加熱されることにより蛍光体粒子となる。キャリアガスの種類、キャリアガス流量、熱分解反応炉内の温度など加熱速度に影響を与える因子により、中空の球、ポーラス、中の詰まった粒子、破碎された粒子などと生成する粒子の形態及び表面状態が変化する。キャリアガスとしては不活性ガス、還元性ガス、酸化性ガス、硫黄雰囲気など、目的に合わせて選ぶことができる。

【0080】熱分解反応は、 $600 \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で加熱することによって行われる。この時の熱分解反応温度が低すぎると、反応が十分に進まない。一方、熱分解反応温度が高すぎると、不要なエネルギーを消費する。従って、熱分解反応炉内での加熱温度が $800 \sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲内にすると、反応の十分に進んだ粒子が得られるので好ましい。

【0081】熱分解反応は、 0.1 秒 ~ 10 分の範囲内の滞留時間で行うのが好ましい。反応時間が短すぎると、反応が十分に進まない。一方、反応時間が長すぎると、不要なエネルギーを消費する。特に、熱分解反応炉内での滞留時間が 10 秒以上 1 分以内にすると、反応の*

ゼラチン

BaCl_2

MgCl_2

$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

を水 1000ml に溶解した溶液をA液とした。

【0089】A液を 40°C に保ちながら、攪拌下、 28% アンモニア水と 0.5mol/L のシュウ酸水溶液を同時に等速で液中添加を行い、沈殿を生成させた。得られた沈殿を、 40°C で 2 時間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を濾過分取し、 100°C で 10 時間乾燥し、無機蛍光体前駆体 (BP-3-1) を得た。

【0090】無機蛍光体前駆体 (BP-3-1) は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、 $5\% \text{H}_2 - 95\% \text{N}_2$ 雰囲気中、 1500°C まで加熱し、同温度で 3 時間の熱処理を施した。焼成後、 200°C 以下まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出し、組成式: $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+0.2}$ の無機蛍光体 (BL-3-1) を得た。得られた無機蛍光体 (BL-3-1) は、平均粒径 $0.75 \mu\text{m}$ 、極大励起波長 233nm 、極大発光波長 447nm であった。平均粒径は、SEMを用

*十分に進んだ粒子を不要なエネルギーを消費することなく効率良く生産できる。

【0082】熱分解反応炉内で加熱する工程の後、焼結防止剤を混合し、更に $600 \sim 1800^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で 0.1 秒 ~ 24 時間の範囲内の時間だけ再加熱処理してもよい。再加熱温度を $1000 \sim 1600^\circ\text{C}$ にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒子の少ない蛍光体を得ることができるのでより好ましい。また、再加熱時間を 30 分 ~ 10 時間にすると、高い発光特性を示し、しかも、凝集粒子の少ない蛍光体を得ることができるので、より好ましい。

【0083】添加する焼結防止剤は、アルミナやシリカなどの金属酸化物、界面活性剤や、ポリマーなどの有機物、など一般的なものを使用できる。

【0084】また、再加熱の温度を低くし、短時間に結晶性の高い蛍光体粒子を生成させる目的で、フラックス (融剤) を添加してもよい。

【0085】加熱処理後の無機蛍光体の捕集方法はフィルター、バグフィルター、電気集塵器、DMA、サイクロン、液状トラップなど、合成された蛍光体の特性に応じて、既存のあらゆる方法を用いることができる。

【0086】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0087】実施例1

組成式: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の無機蛍光体 (BL-3-1) の製造

下記、反応晶析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0088】

100.0g

0.008mol

0.01mol

0.002mol

0.1mol

いて任意の 100 個の蛍光体粒子を測定した結果から算出した。

【0091】更に、得られた無機蛍光体前駆体 (BP-3-1) と無機蛍光体 (BL-3-1) の比表面積の測定及び無機蛍光体 (BL-3-1) 発光強度の測定を行った。

【0092】発光強度測定は励起源として 233nm の紫外線を照射し、 447nm の発光強度を、日立製 F-3010 型分光蛍光光度計を用いて測定した。比表面積は、JIS R1626 に記載の BET 法により測定した。得られた結果を表1に示す。

【0093】実施例2

組成式: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の無機蛍光体 (BL-3-2) の製造

下記、噴霧熱分解法にて無機蛍光体を製造した。

【0094】無機蛍光体の化学組成が $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}$

10 $\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+0.2}$ となるように硝酸バリウム、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物及び硝酸ユーロビウム六水和物を水に溶解し、少量の硝酸を添加して溶質濃度が 0.1 モル/リットルの均質な溶液を作製した。この液を 4 MHz の振動子を有する超音波噴霧器に入れて液滴を形成し、窒素 98% - 水素 2% をキャリアガスとして使用して 1600℃ の温度に保持した熱分解反応炉内にこの液滴を導入して、無機蛍光体前駆体 (BP-3-2) 粒子を形成後、10 秒間熱分解反応を行い、組成式: $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+0.2}$ の無機蛍光体 (BL-3-2) を得た。得られた無機蛍光体 (BL-3-2) は、平均粒径 0.41 μm 、極大励起波長 233 nm、極大発光波長 447 nm であった。

【0095】実施例 1 と同様に、得られた無機蛍光体前駆体 (BP-3-2) と無機蛍光体 (BL-3-2) の比表面積の測定及び無機蛍光体 (BL-3-2) 発光強度の測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。

【0096】比較例 1

*

	相対発光強度	比表面積 (m^2/g)		平均粒径 (μm)
		前駆体	蛍光体	
蛍光体 BL-3-1 (本発明)	100	25	22	0.75
蛍光体 BL-3-2 (本発明)	98	41	38	0.41
蛍光体 BL-3-3 (比較例)	95	25	17	1.23

【0099】表 1 から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、比表面積が前駆体に対して 80% 以上であり、比表面積が大きく、小粒径で、且つ、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

【0100】実施例 3

※

ゼラチン

Na_2SiO_3

を水 200 ml に溶解した溶液を B 液とした。

ZnCl_2

を水 200 ml に 60℃ で溶解した溶液を C 液とした。

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

を水 50 ml に溶解した溶液を D 液とした。

【0104】B 液を 40℃ に保ちながら、攪拌下、C 液、D 液を同時に等速で液中添加を行い、添加後、40℃ で 2 時間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を濾過分取し、100℃ で 10 時間乾燥し、無機蛍光体前駆体 (GP-14-1) を得た。

【0105】無機蛍光体前駆体 (GP-14-1) は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1000℃ まで加熱し、同温度で 3 時間の熱処理を施した。焼成後、200℃ 以下まで冷却した後、焼成物を取り出し、組成式: $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+0.1}$ の無機蛍光体 (GL-14-1) を得た。得られた無機蛍光体 (GL-14-1) は、平均粒径 0.62 μm 、極大励起波長 235 nm、極大発光波長 524 nm であった。

【0106】実施例 1 と同様に、得られた無機蛍光体前

* 組成式: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の無機蛍光体 (BL-3-3) の製造

実施例 1 に記載の無機蛍光体 (BL-3-1) の製造において、無機蛍光体前駆体 (BP-3-1) を、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、5% H_2 - 95% N_2 雰囲気中、1600℃ まで加熱し、同温度で 3 時間の熱処理を施した以外は、実施例 1 と同様にして、組成式: $\text{Ba}_{0.8}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+0.2}$ の無機蛍光体 (BL-3-3) を得た。得られた無機蛍光体 (BL-3-3) は、平均粒径 1.23 μm 、極大励起波長 233 nm、極大発光波長 447 nm であった。

【0097】実施例 1 と同様に、得られた無機蛍光体 (BL-3-3) の発光強度の測定及び比表面積の測定を行った。得られた結果を表 1 に示す。尚、相対発光強度は無機蛍光体 (BL-3-1) の発光強度を 100 としたときの相対値である。

【0098】

【表 1】

※ 組成式: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ の無機蛍光体 (GL-14-1) の製造

下記、反応晶析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0101】

45.0 g

0.1 mol

【0102】

0.19 mol

【0103】

0.01 mol

駆体 (GP-14-1) と無機蛍光体 (GL-14-1) の比表面積の測定及び無機蛍光体 (GL-14-1) の発光強度 (励起源として 235 nm の紫外線を照射し、524 nm の発光強度) の測定を行った。得られた結果を表 2 に示す。

【0107】比較例 2

組成式: $\text{ZnSiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ の無機蛍光体 (GL-14-2) の製造

実施例 3 に記載の無機蛍光体 (GL-14-1) の製造において、無機蛍光体前駆体 (GP-14-1) を、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1200℃ まで加熱し、同温度で 3 時間の熱処理を施した以外は、実施例 3 と同様にして、組成式: $\text{Zn}_{1.9}\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+0.1}$ の無機蛍光体 (GL-14-3) を得た。得られた無機蛍光体 (GL-14-2) は、平均粒

径1.12 μ m、極大励起波長235nm、極大発光波長524nmであった。

【0108】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(GL-14-2)の発光強度(励起源として235nmの紫外線を照射し、524nmの発光強度)の測定及*

*比表面積の測定を行った。得られた結果を表2に示す。尚、相対発光強度は無機蛍光体(GL-14-1)の発光強度を100としたときの相対値である。

【0109】

【表2】

	相対発光強度	比表面積(m ² /g)		平均粒径(μ m)
		前駆体	蛍光体	
蛍光体GL-14-1(本発明)	100	42	38	0.62
蛍光体GL-14-2(比較例)	97	42	24	1.12

【0110】表2から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、比表面積が前駆体に対して80%以上であり、比表面積が大きく、小粒径で、且つ、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

【0111】実施例4

組成式：(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺の無機蛍光体(RL-14-1)の製造

下記、反応晶析法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0112】ゼラチン100.0gを水1000mlに溶解した溶液をE液とした。

Y(NO₃)₃·6H₂O 0.4mol
Gd(NO₃)₃·6H₂O 0.32mol
Eu(NO₃)₃·6H₂O 0.08mol
を水500mlに40℃で溶解した溶液をF液とした。

【0113】

H₃BO₃ 0.8mol
を水500mlに40℃で溶解した溶液をG液とした。

【0114】E液を40℃に保ちながら、攪拌下、F液、G液を同時に等速で液中添加を行い、添加後、40℃で60分間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を濾過分取し、100℃で10時間乾燥し、無機蛍光体前駆体(RP-14-1)を得た。

【0115】無機蛍光体前駆体(RP-14-1)は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1200℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を取り出し、組成式：(Y_{0.5}, Gd_{0.4})BO₃:Eu³⁺の無機蛍光体(RL-14-1)を得た。得られた無機蛍光体(RL-14-1)は、平均粒径0.60 μ m、※

※極大励起波長245nm、極大発光波長593nmであった。

【0116】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体前駆体(RP-14-1)と無機蛍光体(RL-14-1)の比表面積の測定及び無機蛍光体(RL-14-1)の発光強度(励起源として245nmの紫外線を照射し、593nmの発光強度)の測定を行った。得られた結果を表3に示す。

【0117】比較例3

20 組成式：(Y, Gd)BO₃:Eu³⁺の無機蛍光体(RL-14-2)の製造
実施例4に記載の無機蛍光体(RL-14-1)の製造において、無機蛍光体前駆体(RP-14-1)を、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し、大気中、1300℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した以外は、実施例4と同様にして、組成式：(Y_{0.5}, Gd_{0.4})BO₃:Eu³⁺の無機蛍光体(RL-14-2)を得た。得られた無機蛍光体(RL-14-2)は、平均粒径1.16 μ m、極大励起波長245nm、極大発光波長593nmであった。

30 【0118】実施例1と同様に、得られた無機蛍光体(RL-14-2)の発光強度(励起源として245nmの紫外線を照射し、593nmの発光強度)の測定及び比表面積の測定を行った。得られた結果を表3に示す。尚、相対発光強度は無機蛍光体(RL-14-1)の発光強度を100としたときの相対値である。

【0119】

【表3】

	相対発光強度	比表面積(m ² /g)		平均粒径(μ m)
		前駆体	蛍光体	
蛍光体RL-14-1(本発明)	100	22	20	0.60
蛍光体RL-14-2(比較例)	96	22	16	1.16

【0120】表3から明らかなように、本発明の無機蛍光体は、比表面積が前駆体に対して80%以上であり、比表面積が大きく、小粒径で、且つ、発光強度が高い蛍光体であることがわかる。

【0121】実施例5

無機蛍光体ペースト及びそれを用いたプラズマディスプレイ 50

レイ用パネル(PDP)の評価

(無機蛍光体ペーストの作製)本発明の無機蛍光体(BL-3-1, GL-14-1, RL-14-1)を用いた無機蛍光体ペーストの作製方法を示す。

【0122】下記の組成で、本発明の無機蛍光体懸濁液を調合し、懸濁液を横型連続式メディア分散機(VMA

GETZMANN社製DISPERMATT SL-
C5)を用いて分散処理を施し、青色発光無機蛍光体ベ*

*ースト(BLP-3-1)を得た。

【0123】

本発明の無機蛍光体(BL-3-1)

45質量%

タービネオール、ペンタンジオールの1:1混合液

54.5質量%

エチルセルロース(エトキシ基の含有率50%)

0.3質量%

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

0.2質量%

同様に、本発明の無機蛍光体(GL-14-1)を用いた以外、上記処方と同じ分散処理を施し、緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-1)を得た。

【0124】同様に、本発明の無機蛍光体(RL-14-1)を用いた以外、上記処方と同じ分散処理を施し、赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-1)を得た。

【0125】これらの無機蛍光体ペーストについて室温下、1時間後の無機蛍光体の沈降性(分散安定性)評価を行った。結果を表4に示す。

【0126】また、得られた3色の無機蛍光体ペーストをそれぞれ乾燥膜厚が50 μ mになる様にプラズマディスプレイ用のパネル基板に塗布した。塗布蛍光膜の乾燥は120℃で15分行い、その後、乾燥蛍光膜を450℃で60分焼成を行うことにより、蛍光膜パネル1を作製した。得られた蛍光膜パネル1に真空紫外線(147nm)を照射して、蛍光体を励起させ、その時の各色(青色、緑色、赤色)の輝度を測定した。輝度の測定はミノルタ製分光放射輝度計CS-1000を用いて測定した。結果を表5に示す。

【0127】比較例4

無機蛍光体ペースト及びそれを用いたプラズマディスプレイ用パネル(PDP)の評価

(無機蛍光体ペーストの作製)比較例の無機蛍光体(BLP-3-3)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-※

※3)を得た。

【0128】同様に、比較例の無機蛍光体(GL-14-2)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-2)を得た。

【0129】同様に、比較例の無機蛍光体(RL-14-2)を用いた以外、実施例5と同様に分散処理を施し、赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-2)を得た。

【0130】これらの無機蛍光体ペーストについて室温下、1時間後の無機蛍光体の沈降性(分散安定性)評価を行った。結果を表4に示す。

【0131】また、得られた3色の無機蛍光体ペーストを用いた以外は、実施例5と同様に、プラズマディスプレイ用のパネル基板に塗布して、蛍光膜パネル2を作製した。実施例5と同様に、各色(青色、緑色、赤色)の輝度を測定した。結果を表5に示す。尚、相対輝度は蛍光膜パネル1の各色の輝度を100としたときの相対値である。

【0132】無機蛍光体の沈降性評価:

◎まったく沈降が認められない

○沈降が若干認められるが、問題のないレベル

×沈降が認められる。

【0133】

【表4】

	沈降性 (分散安定性)
青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-1)(本発明)	◎
緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-1)(本発明)	◎
赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-1)(本発明)	○
青色発光無機蛍光体ペースト(BLP-3-3)(比較例)	×
緑色発光無機蛍光体ペースト(GLP-14-2)(比較例)	×
赤色発光無機蛍光体ペースト(RLP-14-2)(比較例)	×

【0134】

【表5】

	相対輝度		
	青	緑	赤
パネル1(本発明)	100	100	100
パネル2(比較例)	85	88	83

【0135】表4、及び表5の結果より、本発明の無機蛍光体は比表面積が大きく、小粒径のため、ペースト化

したときの分散安定性に優れている。更に、ペーストをパネルに塗布した場合、本発明の無機蛍光体ペーストは塗布性が良好で、しかも発光強度が高く、比表面積の大きい無機蛍光体を用いているため、パネル輝度が著しく向上することがわかる。

【0136】

【発明の効果】本発明により、小粒径で発光強度が高く、且つ、比表面積が大きい無機蛍光体、分散性が良好で塗布したときにむらが発生せず、輝度が高い無機蛍光

体ペースト及び無機蛍光体の製造方法を提供することができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 0 1 J 11/02

識別記号

F I
H 0 1 J 11/02

テ-マコ-ト (参考)

B

(72) 発明者 岡田 尚大
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会
社内

(72) 発明者 星野 秀樹
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会
社内

F タ-ム (参考) 4H001 CA02 CF02 XA05 XA08 XA12
XA13 XA14 XA30 XA39 XA56
XA64 YA25 YA63
5C040 GG08 MA03